

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-027374

(43)Date of publication of application : 30.01.1992

(51)Int.Cl.

A23L 3/3562
A23F 3/40
A23F 5/40
A23F 5/46
A23F 5/50
A23L 2/00
A23L 3/3508
A23L 3/3544
A23L 3/3544

(21)Application number : 02-131413

(71)Applicant : T HASEGAWA CO LTD

(22)Date of filing : 23.05.1990

(72)Inventor : TOMONO FUMIO
INAMI OSAMU

(54) PREVENTION OF DETERIORATION OF FLAVOR OF FOOD AND DRINK

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress reduction and change of fragrance and flavor and occurrence of change of taste and an offensive smell during processing and preservation period of food and drink, by adding chlorogenic acid, etc., and vitamin C, etc., to foods and drinks.

CONSTITUTION: Foods and drinks are blended with at least one selected from chlorogenic acid, caffeic acid and ferulic acid and at least one selected from vitamin C, rutin and quercetin to prevent deterioration of flavor. Chlorogenic acid, caffeic acid and ferulic acid are preferably an extract of raw coffee beans.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A) 平4-27374

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)1月30日

A 23 L 3/3562
A 23 F 3/40
5/40
5/46
5/50
A 23 L 2/00
3/3508
3/3544

P

5 0 1

6977-4B
6844-4B
6844-4B
6844-4B
6844-4B
6977-4B
6977-4B
6977-4B
6977-4B

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 飲食品のフレーバー劣化防止方法

⑮ 特 願 平2-131413

⑯ 出 願 平2(1990)5月23日

⑰ 発 明 者 伴 野 文 男 東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号 長谷川香料株式
会社内
⑰ 発 明 者 稲 波 治 神奈川県川崎市中原区荻宿335 長谷川香料株式会社川崎
研究所内
⑰ 出 願 人 長谷川香料株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号

明 細 書

1. 発明の名称

飲食品のフレーバー劣化防止方法

2. 特許請求の範囲

(1) クロログン酸、カフェー酸、フェルラ酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種及びビタミンC、ルチン、ケルセチンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を飲食物に含有せしめることを特徴とする飲食品のフレーバー劣化防止方法。

(2) 該クロログン酸、カフェー酸及びフェルラ酸がコーヒー生豆抽出物である請求項1記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は飲食品のフレーバー劣化防止方法に関し、更に詳しくは、クロログン酸、カフェー酸、フェルラ酸よりなる群(以下A群と称することがある)から選ばれた少なくとも1種及びビタミンC、ルチン、ケルセチンよりなる群(以下B群と称することがある)から選ばれた少なくとも1種

を飲食物に含有せしめることによって該飲食品の香気香味の変化、異味異臭の発生等の不都合なフレーバー劣化を効果的に抑制する方法に関する。

〔従来の技術〕

飲食品の製造工程中又は保存中におけるフレーバーの劣化はある程度避け難いものである。従来からこれら飲食品のフレーバー劣化を可能な限り軽減しようとする工夫がなされ、例えば、近年になって生の食品材料を真空包装し、その袋ごと低温で加熱調理する真空調理食品が、香気香味の逸散がなく食品素材の持味をそのまま賞味できるという点で注目されているが、材料の適性範囲に限界があり、また、細菌の残存の問題など未解決の課題が多くあり、未だ満足できる方法とはなり得ていない。

一方、飲食品の褐色或は褐変等の変色防止に関しては幾つかの提案がなされており、例えば、クロログン酸、カフェー酸等の抗酸化性を利用したアントシアニン系色素の褐色防止剤(特公平1-22872号公報)、アントシアニン系色素含有

飲食物（特開平1-132344号公報）、パブリカ色素の褪色防止方法（特公昭59-50265号公報）等が開示されている。また、カフェー酸、フェルラ酸、クロロゲン酸等による糖類の褐変防止方法（特開昭57-115147号公報）、糖類の褐変防止効果を利用した褐変のないキャンディーの製造法（特公昭58-32855号公報）等も提案されている。更にまた、カフェー酸、クロロゲン酸等を必須成分として食品に添加してヒスタミン遊離を抑制する抗アレルギー食品も提案されている（特開昭60-192555号公報）。

また、これらクロロゲン酸、カフェー酸、フェルラ酸等の抗酸化性を示す物質はコーヒー豆などに含有されていることが知られており、それらの抗酸化性物質の抽出方法に関しても幾つかの提案がある（特開昭58-138347号公報及び特開昭62-111671号公報）。

上記のごときクロロゲン酸、カフェー酸、フェルラ酸等はそれら単独ではフレーバーの変質を抑制する効果が充分ではない。また同様の目的で使

パブリカ色素等の色素類又は糖類の存在の有無にかかわらずに生じられる厄介な課題である。

飲食品のフレーバーは、一般的に極めて不安定な化合物の集合からなっており、飲食品の加工又は保存中の熱、光、空気、酵素等の作用を受け易く、それによって変質し、品質の低下を招くことはよく知られている。飲食品の変質を起こす反応は酸化、還元、脱水素、加水分解、重合、閉環、開環、エステル化、脱炭酸、二重結合の移動など数多くの反応が関与している。

清酒にカフェー酸を単独又はデフェリフェリックローム類と併用添加することにより、日光照射された場合の着色増及び異臭（日光臭）の発生を防止できるのみならず、他の酸化防止剤にみられるような貯蔵中の異常な増色をみないことが既に特公昭47-41040号公報に開示されている。

該公報には清酒を日光照射した場合の着色増および日光臭の発生を防止することができることは記載されているが、清酒以外の一般の飲食品が元々有しているフレーバーが、該飲食品の加工中及

用されるビタミンC、ルチン及びケルセチンも飲食品のフレーバー変質防止には効果が小さく、実用的でないばかりか、ビタミンCを添加した場合には逆にフレーバーの劣化が促進されるケースが多々あることはよく知られている。

しかしながら、意外なことにもクロロゲン酸、カフェー酸、フェルラ酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種及びビタミンC、ルチン、ケルセチンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を飲食物に含有せしめることによって、それらが補完的、相乗的に作用する結果、極めて顕著なフレーバーの変質、劣化防止効果を示し、しかもその効果は持続性を示すことが本発明者らの研究により初めて明らかになった。

〔発明が解決しようとする課題〕

飲食品の加工工程あるいは保存間におけるフレーバーの変質は重大な課題であるにもかかわらず未だ満足のできる解決法は見いだされていない。

かかる飲食品のフレーバーの変質劣化は、前記の如き従来提案に開示されているアントシアニン、

び貯蔵中の日光のみならず熱、酸素その他の不特定の要因によって変質劣化することのすべてを防止するとは述べられていないし、ましてやクロロゲン酸、カフェー酸、フェルラ酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種及びビタミンC、ルチン、ケルセチンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を飲食物に含有せしめることによって、それらが補完的、相乗的に作用する結果、極めて顕著なフレーバーの変質劣化防止効果を示し、しかもその効果は優れた持続性を示すことなどについてはまったく記述されていないばかりか示唆すらもしていない。本発明者らは、前記清酒以外の一般飲食品にクロロゲン酸、カフェー酸、フェルラ酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種及びビタミンC、ルチン、ケルセチンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有せしめることによって該飲食品の加工乃至保存間における香気香味の減少乃至変化、異味異臭の発生等の不都合なフレーバー劣化を効果的に抑制することができることを見だし本発明を完成した。

さらに、これらクロロゲン酸、カフェー酸、フェルラ酸等は、合成品に限らず天然のコーヒー生豆抽出物に置き換えることができることも分かった。

従って本発明の目的は、飲食品にクロロゲン酸、カフェー酸、フェルラ酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種及びビタミンC、ルチン、ケルセチンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有せしめることによって該飲食品のフレーバー劣化を効果的に防止する方法を提供するにある。

【課題を解決するための手段】

本発明において利用するクロロゲン酸(3-カフェイルキナ酸)は、例えば、コーヒー豆中にクロロゲン酸カリウムカフェインの形で含有され、微量にはタバコ葉、サツマイモ、ナシ葉、リンゴ果肉その他広く植物中に分布する。また、カフェー酸(3, 4-ジオキシニッケイ酸)は、コーヒータンニンの水酸化カリウムケン化物として単離され、また、Tiemannらにより1878年に合成された。カフェー酸はまた針葉樹皮、タデ科植物、タバコなどに遊離状態で存在するが、キナ酸と結合

ば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを用いて中和し、さらに例えば多孔性重合樹脂で処理して該樹脂に吸着させ、次いで該樹脂を例えばエタノールで溶出処理して、クロロゲン酸、カフェー酸等を含有する抽出物を得ることができる。或は上記抽出液を加水分解処理することなくそのまま溶媒を回収して濃縮し、次いで塩化メチレンなどで洗浄した後、上記と同様に多孔性重合樹脂で吸着処理することにより本発明で利用するコーヒー抽出物を得ることができる。

本発明で利用するクロロゲン酸、カフェー酸およびフェルラ酸又はこれらを含有するコーヒー抽出物はそのままでよいし、これら有効成分の適当な希釈剤もしくは担体との組成物の形態であってもよい。このような希釈剤もしくは担体の例としては、アラビアガム、デキストリン、グルコース、サイクロデキストリン、シュークロース等の如き固体希釈剤もしくは担体、水、エタノール、プロピレングリコール、グリセリン、界面活性剤等の如き液体希釈剤もしくは担体を挙げる事が

したクロロゲン酸としてコーヒー豆をはじめ広く植物中に分布する。更にフェルラ酸(4-オキシ-3-メトキシケイ皮酸、カフェー酸3-メチルエーテル)は、ゴム樹脂アギなどに含有されるがバニリンと無水酢酸とのパーキン反応により合成することもできる。

本発明で利用するクロロゲン酸、カフェー酸およびフェルラ酸は市場で入手可能であるが、天然物から抽出採取することがもきる。これらクロロゲン酸、カフェー酸およびフェルラ酸は必ずしも純品である必要はなく、例えば下記の如くして得ることができる。

粉砕したコーヒー生豆に、例えば、約0.5~約20倍重量のエタノールもしくは含水エタノールを添加して、例えば、約60℃~100℃で、例えば約1時間乃至約10時間加熱する。冷却後、不溶性固形分を分離、除去して得られる抽出液Aに塩酸濃度が例えば約3~10%になるように塩酸を添加して、例えば約50℃~約100℃で、約30分~約5時間加熱攪拌する。次いで濃縮後、該濃縮液を例え

できる。かかる希釈剤もしくは担体を用いて液状、乳液状、ペースト状、粉末状、顆粒状その他適宜の剤形とすることができる。

本発明においては、これらクロロゲン酸、カフェー酸およびフェルラ酸からなる群から選ばれた少なくとも1種及びL-アスコルビン酸、ルチン、ケルセチンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を併用することにより飲食品に対するフレーバー劣化防止作用が補完的、相乗的に増強される。これらL-アスコルビン酸、ルチン及びケルセチンからなる(A)群の相乗剤は、クロロゲン酸、カフェー酸、フェルラ酸よりなる(B)群から選ばれた少なくとも1種を飲食物に添加する際に同時に添加するか、或は上記の如き剤形に加工する際にこれら(A)群から選ばれた少なくとも1種と(B)群から選ばれた少なくとも1種とを予め配合しておくこともできる。

また所望により、飲食品に着香の目的で添加する天然精油、回収香、合成香料及びこれらを混合調合して得られる香料組成物等に本発明で利用す

る(A)群から選ばれた少なくとも1種及び(B)群から選ばれた少なくとも1種を配合しておくこともできる。

本発明の飲食品のフレーバー劣化防止方法においては、上述のごとき合成もしくは天然物から分離されたクロロゲン酸、カフェー酸及びフェルラ酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種と、ビタミンC、ルチン及びケルセチンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を夫々有効成分として飲食品に配合することにより、該飲食品本来のフレーバーが変質、劣化するのを防止することは勿論のこと、新たに添加したエッセンス、油性香料、乳化香料、粉末香料等の着香料、風味調味料等のフレーバー等が変質、劣化するのを防止する効果がある。

本発明における飲食品の具体例としては、例えば、瓶類、缶類、紙カートン容器、PETボトル、レトルト用ラミネート袋、プラスチックカップ等に充填される無果汁飲料、果汁入り飲料、乳酸菌飲料、茶類飲料、コーヒー飲料、豆乳飲料、スー

この粉碎物に5重量倍の70%エタノール水溶液を加えて、90℃、2時間攪拌加熱した。冷却後不溶性固形分を除去して、抽出液1100gを得た。次いでこれに35%塩酸180gを加えて、抽出液中の塩酸濃度が約5%になるように調整し、70℃、1時間攪拌加熱した。冷却後減圧下で300gになるまで濃縮し、得られた濃縮液に20%水酸化ナトリウムを添加してpH11以上に調整し、次いで塩化メチレン600gを加えて充分混合攪拌した。水層を分離し、これに10%塩酸を加えてpHを6~7に調整し、このpH調整液をダイヤイオンHP-20樹脂500mlを充填したカラム中に徐々に流した。次いで樹脂を充分に水洗した後95%エタノール300gを流して樹脂に吸着した物質を溶出させた。得られた溶液を減圧濃縮後、乾燥してクロロゲン酸及びカフェー酸の混合物12gを得た(本発明品1)。

実施例1

グラニュー糖12重量部、クエン酸0.15重量部及びクエン酸ナトリウム0.02重量部を水88重量部に溶解してBrix12°、pH3.0のレモンシロップを調

製する。このシロップにクロロゲン酸、カフェー酸、フェルラ酸よりなる(A)群から選ばれた少なくとも1種及びビタミンC、ルチン、ケルセチンよりなる(B)群から選ばれた少なくとも1種の配合割合は、(A):(B)=2:1~1:50、好ましくは(A):(B)=1:1~1:20である。又その添加量としては、合計量として、約0.001~約0.5重量%程度、好ましくは、約0.005~約0.1重量%程度の範囲が優て採用される。

以下、実施例により、本発明のフレーバー劣化防止方法の具体例を参考例および実施例によって更に詳しく説明する。

[実施例]

参考例1

コーヒー生豆300gをコーヒーミルにて粉碎し、

製した。このシロップにクロロゲン酸、カフェー酸、ビタミンC及びルチンの所定量を単独又は組み合わせて添加溶解し、得られた夫々のシロップにレモンエッセンスを1/1000重量部ずつ添加した後透明ガラスビンに充填して密栓し85℃で15分間殺菌した後冷却して供試用レモン飲料を調製した。

夫々の飲料を直射日光に3日間さらした後、冷蔵庫に保存しておいた対応する試料と香味を比較した。フレーバーの劣化の度合は、よく訓練されたパネラー10名によって官能評価した。その結果を表-1に示す。

(以下余白)

表-1

添加劣化防止剤の種類	添加量ppm	評価
クロロゲン酸	100	○
カフェー酸	100	○
本発明品1	100	○
ビタミンC	200	×
ルチン	100	△
ケルセチン	100	△
クロロゲン酸+ビタミンC	50+100	◎
クロロゲン酸+ルチン	50+50	◎
本発明品1+ビタミンC	50+50	◎
カフェー酸+ビタミンC	50+50	◎
カフェー酸+ルチン	50+50	◎
(対照)無添加日光照射品	0	×
(対照)冷蔵庫保存品	0	◎

評価記号の説明

- ◎：殆ど変化なし
 ○：明らかに変質している
 △：かなり変質劣化している
 ×：著しく変質劣化している

表-1の結果から明らかな通りクロロゲン酸、カフェー酸及びフェルラ酸は、夫々単独でもある程度のフレーバー劣化防止効果を示しているが、まだ充分ではなかった。またビタミンC単独添加品は無添加品と差が認められない程に変質劣化した。これに対して、本発明品1をはじめクロロゲン酸、カフェー酸等にビタミンC又はルチンを添加した試料は、夫々の添加量が少ないにもかかわらずフレーバーの変質劣化は殆ど認められなかった。
 [発明の効果]

本発明によれば、クロロゲン酸、カフェー酸、フェルラ酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種及びビタミンC、ルチン、ケルセチンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を飲食物に含有せしめることによって該飲食物の加工乃至保存間における香氣香味の減少乃至変化、異味異臭の発生等の不都合なフレーバー劣化を効果的に抑制することができる。

特許出願人 長谷川香料株式会社